

blicklich entfärbt wird und vermuthlich als Chinoncarbonsäure anzusehen ist.

Wir haben auch die Carbonhydrochinonsäure nach Hesse's Angabe nochmals dargestellt, da dieser Chemiker angiebt, dass beim Erhitzen Hydrochinon entsteht. Wir haben aber in Uebereinstimmung mit Lautemann nur Brenzkatechin erhalten, was nach den Untersuchungen von Fittig und Mecalpine, nach denen Carbonhydrochinonsäure mit Protocatechusäure identisch ist, zu erwarten war.

Um jede Verwechslung mit der Dioxybenzoësäure aus Chinasäure zu vermeiden, haben wir auch für die aus Bromsalicylsäure erhaltene den Namen Hydrochinoncarbonsäure gewählt.

K ö n i g s b e r g i./Pr., Universitäts-Laboratorium.

### 233. S. Reymann: I. Bestimmung des Orcins in den Färbeflechten des Handels — Roccellaarten u. s. w. — auf maassanalytischem Wege.

(Eingegangen am 10. Juni; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Trotz der enormen Bedeutung, welche die Theerfarben in der Technik erlangt haben, hat sich doch die Orseille bisher immer noch einen Platz auf dem Farbenmarkte zu erhalten gewusst; ja es werden sogar in den existirenden Fabriken noch ganz ansehnliche Mengen von Flechten auf Orseille verarbeitet.

Vorausschicken möchte ich, dass die Orseillefabrikanten Proben dieser Flechtenarten, die ja nach der Art und dem Standort, der ihnen von der Natur angewiesen war, einen ausserordentlich verschiedenen Gehalt an Orcin, dem färbenden Princip, zeigen, in kleinen Quantitäten — 50—100 Gramm — erhalten und binnen kurzer Zeit erklären müssen, ob sie diese oder jene Flechte kaufen wollen. Begreiflich kann dem Fabrikanten nicht gleichgiltig sein, ob er einen grossen Posten Flechten reich oder arm an Orcin kauft; da er jedoch keine Methode, das Orcin zu bestimmen, besitzt, welche Kürze mit genügender Genauigkeit verbindet, wie es die Umstände erfordern, so mag es doch oft vorkommen, dass der Käufer die Flechten über ihren Werth bezahlt.

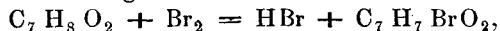
Die in einer mir bekannten grossen Fabrik übliche Methode der annähernden Bestimmung des Orcingehaltes der Flechten gründet sich auf das Verhalten des Orcins gegen Chlorkalk. Eine wässrige Lösung von Orcin giebt selbst bei grosser Verdünnung mit einigen Tropfen einer Chlorkalklösung versetzt eine violette Farbenerscheinung, die je nach dem Gehalt der Lösung an Orcin stärker oder schwächer hervortritt, aber den Nachtheil hat, äusserst unbeständig zu sein. Fast

momentan geht die violette Färbung in Orangeroth über, die Flüssigkeit wird ebenso schnell grünlichgelb, endlich beinahe farblos. Einem wenig Geübten giebt diese Prüfungsmethode nur Veranlassung zu falschen Annahmen, einen Geübten täuscht sie in vielen Fällen.

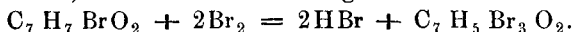
Es liegt nicht in meiner Absicht, auf das Verhalten des Orcins gegen dieses oder jenes Reagens näher einzugehen, kurz erwähnen möchte ich nur, dass ich das Verhalten des Orcins gegen eine Jodlösung in Jodkalium prüfte. Die Menge des Jods, das von einer Orcinlösung aufgenommen wird, variirt indess ausserordentlich, sie ist von verschiedenen Umständen, Temperatur u. s. w., abhängig.

Die ungewöhnliche Leichtigkeit, mit der Brom von einer Orcinlösung aufgenommen wird, veranlasste mich, genaue Versuche über das Verhalten von Brom zu einer Orcinlösung anzustellen.

Eine verdünnte, wässrige Orcinlösung giebt, mit Bromwasser versetzt, bekanntlich unter Gelbfärbung zuerst Monobromorcine, entstanden nach der Gleichung:



auf weiteren Zusatz von Bromwasser färbt sich der in der Flüssigkeit suspendirte Niederschlag vorübergehend weiss und erscheint endlich wieder gelblich; es wird Tribromorcine gebildet nach der Gleichung:



Die Umwandlung des Orcins in Tribromorcine ist eine glatte und, nach den Ergebnissen der Analyse zu urtheilen, nahezu vollständig; das von Stenhouse erwähnte Harz entsteht ja nur, wenn man auf eine concentrirtere Lösung von Orcin Brom in Substanz einwirken lässt.

Bei meinen Versuchen ging ich von destillirtem, wasserfreiem Orcin aus, von dessen Reinheit ich mich durch den Schmelzpunkt überzeugte. Zu einer sehr verdünnten Orcinlösung fügte ich Bromwasser, dessen Gehalt ich, da es seinen Titer ungemein leicht verändert, kurz vor dem Versuche ermittelte, bis der entstandene Niederschlag endlich wieder eine gelbliche Färbung angenommen hatte und bis nach einigem Schütteln in einem Stöpselglase ein Ueberschuss von Brom durch den Geruch wahrzunehmen war, hierauf fügte ich eine Lösung von Jodkalium hinzu und titrirte das durch den Ueberschuss von Brom ausgeschiedene Jod mit unterschwefligsaurem Natron. Eine einfache Rechnung zeigt, wie viel Brom zur Bildung von Tribromorcine verwandt wurde, oder wie viel Orcin in der Flüssigkeit enthalten war.

Nachstehend verzeichnete Versuche sind ein Belag für die genügende Genauigkeit der Methode. Die Orcinlösung enthielt 3.2 Grm. im Liter, 10 CC. der Lösung enthielten sonach 0.032 Grm. Orcin.

1. Versuch, statt 0.032 gefunden	0.0315	=	98.4 pCt.
2. - - -	0.03147	=	98.34 -

3. Versuch, statt 0.032 gefunden	0.031107	=	97.20 pCt.
4. - - -	0.03144	=	98.37 -
5. - - -	0.031398	=	98.17 -

No. 1 der Versuche ist bei Gegenwart von Erythrit, No. 2 bei Gegenwart von Erythrit und Chlorcalcium, No. 5 bei Gegenwart von Erythrit, Chlorcalcium und etwas färbender Substanz — Zuckercouleur — angestellt.

Die Methode giebt, wie aus den Versuchszahlen ersichtlich, genügend genau übereinstimmende Zahlen, wenn sie auch, was die Schärfe der Zahlen anbetrifft, hinter vielen maassanalytischen Methoden zurücksteht.

Wie ich leider nur an einer mir zur Verfügung stehenden Flechtenart constatiren konnte, gestattet die Methode, in einem Zeitraume von wenigen Stunden den Orcingehalt fast genau übereinstimmend mit der quantitativen Gewichtsanalyse zu ermitteln. Die Methode für die Praxis zu gestalten will ich mir in nächster Zeit angelegen sein lassen, und ich behalte mir, indem ich diese Mittheilung nur als eine vorläufige betrachte, vor, der Gesellschaft seiner Zeit ausführlicher darüber zu berichten.

Chem. Laboratorium der Kaiserl. techn. Schule zu Moskau.

## II. Vorkommen von Bromoform im käuflichen Brom, Prüfung des Letzteren auf Ersteres.

Beim Stellen des Titors des Bromwassers fiel einerseits ein eigenthümlicher, an Chloroform erinnernder Geruch auf, der sich stets nach dem Titiren des aus dem Jodkalium ausgeschiedenen Jods mit unterschwefligsaurem Natron geltend machte, andererseits befremdete der Umstand, dass das gesättigte Bromwasser viel weniger Brom enthielt, als bei der beobachteten Temperatur zu erwarten war. Es waren dieses genügende Gründe, um an der Reinheit des Broms zu zweifeln. In der That ergab eine nähere Untersuchung das Resultat, dass das Brom nicht weniger als 10 pCt. eines fremden von 80 bis 165° siedenden Körpers enthielt, der, wie sich nach sehr häufigem Fractioniren herausstellte, seiner Hauptmenge nach aus Bromoform bestand, dem noch ein bedeutend niedriger siedender Körper beigemischt war. Offenbar ist dies dasselbe Gemenge, wie es Hermann<sup>1)</sup> aus dem bei der ersten Destillation des Broms aus den Mutterlaugen in der ersten Vorlage verdichteten Gemenge isolirte, in welchem er, wie aus der Abhandlung hervorgeht, nicht ohne Schwierigkeiten das Bromoform nachwies. Das von mir isolirte Gemenge lieferte schon nach unge-

<sup>1)</sup> Hermann, Annal. der Chem. u. Pharm. XCV, 211.